

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THOMSON
DELPHION

RESEARCH

PRODUCTS

INSIDE DELPHION

Patents

Unexamined

Examined

Patents

More Choices

Export Data

Search by

Class Number

IPC Class

Keywords

Text

The Delphion Integrated View: INPADOC Record

Get Now: ☒ PDF | [More choices...](#)

Tools: Add to Work File: ☐ Create new Work File ☒ Go

View: Jump to: ☐ Top ☒ Go to: [Derwent](#)

☒ Email this to a friend

?

Title:

CN1232968A: SOLID/LIQUID-LIQUID/SOLID COMPOSITE THREE-LAYER FILM METHOD FOR MEASUREMENT OF DIFFUSION COEFFICIENT OF LIQUID METAL

?

Derwent Title:

Solid/liquid-liquid/solid composite three-layer film method for measurement of diffusion coefficient of liquid metal - includes forming a composite film including a middle layer divided into two parts of different low melting point metals covered by a layer of high melting metal, heating, etc. [Derwent Record]

?

Country:

CN China

?

Kind:

A Unexamined APPLIC. open to Public inspection

?

Inventor:

WENKUI WANG; China
JIANHUA ZHAO; China

?

Assignee:

YANSHAN UNIV. China
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

Published / Filed:

1999-10-27 / 1998-04-17

?

Application Number:

CN19981998981075

?

IPC Code:

G01N 33/20; G01N 13/00;

?

ECLA Code:

None

?

Priority Number:

1998-04-17 CN1998199898107569

?

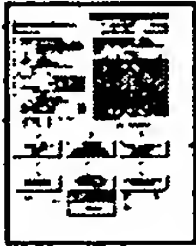
Abstract:

The present invention belongs to the field of material science, and the measurement method of diffusion coefficient of liquid metal is that inside one heating furnace with protecting atmosphere on the monocrystal silicon substrate, one layer of non-crystal silicon or other high-smelting point metal film is first plated, the middle layer is divided into two parts of different low smelting point metal or alloy to be measured, and one protective layer of high smelting point metal is then covered on the middle layer. Proper heat treatment temperature is used to form composite including solid/liquid-liquid/solid three-layer film, so as to eliminate the effect of buoyancy convection and surface tension convection caused by gravitational attraction and measure the diffusion coefficient of liquidmetal accurately.

?

INPADOC Legal Status:

None Get Now: [Family Legal Status Report](#)



High Resolution

?

Family:

PDF	Publication	Pub. Date	Filed	Title
<input checked="" type="checkbox"/>	CN1232968A	1999-10-27	1998-04-17	SOLID/LIQUID-LIQUID/SOLID COMPOSITE THREE-LAYER FILM METHOD FOR MEASUREMENT OF DIFFUSION COEFFICIENT OF LIQUID METAL
<input checked="" type="checkbox"/>	CN1107858B	2003-05-07	1998-04-17	SOLID/LIQUID-LIQUID/SOLID COMPOSITE THREE-LAYER FILM METHOD FOR MEASURING DIFFUSION COEFFICIENT OF MOLTEN METAL

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

G01N 33/20

G01N 13/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98107569.X

[43]公开日 1999年10月27日

[11]公开号 CN 1232968A

[22]申请日 98.4.17 [21]申请号 98107569.X
[71]申请人 燕山大学
地址 066004 河北省秦皇岛市河北大街 438 号
[72]发明人 王文魁 赵建华

[74]专利代理机构 秦皇岛市专利事务所
代理人 鄂长林

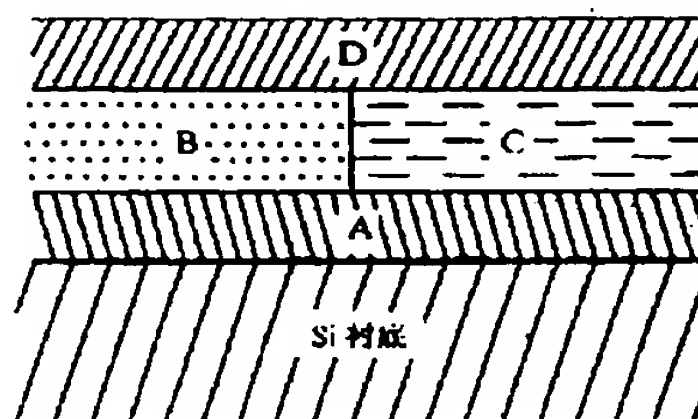
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 一种测量液态金属扩散系数的新方法—固/液—液/固复合三层膜法

[57]摘要

本发明属于材料科学领域。

本发明提供的测量液态金属扩散系数的方法,是在充有保护气氛的加热炉内,用单晶 Si 做衬底,其上首先镀上一层非晶 Si 或其它高熔点金属膜,中间层分为两部分,一部分是被测低熔点金属或合金,一部分是另一种被测低熔点金属或合金,上在覆盖高熔点金属保护层,选择适当的热处理温度加热即可转变成固/液—液/固复合三层膜,这样就可以消除地球引力导致的浮升力对流及表面张力对流的影响,获得准确的液态金属扩散系数。



ISSN 1008-4274

专利文献出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种测重液态金属扩散系数的方法——固/液——液/固复合三层膜法,其特征
在于:在充有保护气氛的加热炉内,用样单晶 Si 做衬底,在衬底上首先镀上
一层非晶 Si 或其它高熔点金属膜(A 层),中间层分为两部分,一部分是被测
低熔点金属或合金(B 部分),一部分是另一种被测低熔点金属或合金(C 部
分),上面覆盖高熔点金属保护层(D 层),沉积态的复合三层膜呈固态,选择
适当热处理温度加热即可转变成固/液——液/固复合三层膜,这样就可以在
无对流条件下精确地测量液态金属的扩散系数.
2. 一种测量液态金属扩散系数的方法——固/液——液/固复合三层膜法,其特征
在于:选择上、下两个保护层(D 层、A 层)时要避免选择在热处理过程中
与中间层存在相反应的元素.

一种测量液态金属扩散系数的新方法—固/液-液/固复合三层膜法

本发明属于材料科学领域

液态金属中扩散过程的研究在材料科学领域中起着极其重要的作用,几十年来,液态扩散系数的测量方法一直是人们的研究热点。由于受地球引力的影响,地面环境内进行的与扩散相关的实验往往受到重力导致的浮升力对流的干扰,很难测量到精确的扩散系数值,严重影响着人们对液态扩散机制的正确理解,也限制了相关的理论模型的建立与发展。因此,如何获得准确的液态金属扩散系数是材料领域的一个重要的研究课题。

通常所用的实验方法主要有三种:毛细储贮技术、长毛细管和切槽法。

毛细储贮技术是用一个长度为几厘米、直径约 0.5—2mm 的竖直毛细管,其中装入组分“a”的材料,未封闭的上端浸在装有组分“b”的大液体容器中(图 1. a)慢慢搅动这个大容器,使其实际上成为一个容量无限大的耗散源。对于自扩散实验,组分“a”一般由纯元素 A 和示踪原子 A' 组成,对于溶质扩散则“a”由 B 组成;对于相互扩散则“a”由合金 A/B 组成。而组分“b”,对自扩散和溶质扩散它由纯元素 A 组成,对于相互扩散它由另一种合金成分 A'/B' 组成。如果扩散系数 D 是常数,扩散系数可用迭代法从毛细管中浓度 $C_a(x, t)$ 的平均值 $C_m(t)$ 来计算。扩散区不应达到样品的下端。假如 D_s 随 C_s 而变,那么也可用 Boltzmann-Matano 法。但由于“终端效应”使 Matano 界面 ($x=0$) 无法精确确定。

长毛细管(竖直毛细管 5—20cm)是把扩散组分放在进行自扩散或者溶质扩散样品一端的薄层中(如果是较高的密度就置于下端,图 2. b1)。对于互扩散,则用不同成分的 A/B 分别填充毛细管的上半部和下半部(图 2. b2)。可从浓度分布计算扩散系数。对图 1. b2 所示的几何形状,用 Boltzmann-Matano 法也可得到浓度与扩散系数 D 值之间的关系。

切槽技术是在固化以前,通过将毛细管分成若干段(5—50 段)的方法来减小对流和分凝。剪切引起的对流仅在相邻的圆盘之间引起混和。其他的边界条件基本与“毛细储贮技术”或“长毛细管”相同。

不管用哪种实验技术,在地面实验中均难以克服重力导致的浮升力对流、自由表面产生的 Maragoni 对流以及器壁效应的影响,实验误差往往超过 50%甚至

高达 100%.

本发明的目的在于提供一种测量液态金属扩散系数的方法,该方法可以消除消除地球引力导致的浮升力对流及表面张力对流的影响,获得准确的液态金属扩散系数。

这种测量液态金属扩散系数的方法(见图 1),其要点是:在充有保护气氛的加热炉内,用单晶 Si 为衬底,衬底上首先镀上一层非晶 Si 或其它高熔点金属膜(A 层),中间层分为两部分,一部分是被测低熔点金属或合金(B 部分),一部分是另一种被测低熔点金属或合金(C 部分),上面覆盖高熔点金属保护层(D 层),沉积态的复合三层膜呈固态,选择适当热处理温度加热即可转变成固/液-液/固复合三层膜,这样就可以实现在无对流条件下研究中间层两种低熔点金属合金的扩散过程的目的,选择上、下两个保护层时要避免选择在热处理过程中与中间层存在相反应的元素,以减少对扩散过程的干扰因素,因为重力导致的浮升力对流不能发生在只有几百纳米后的薄膜内,而液态层处于两个固态保护层之间,没有自由表面不能发生表面张力对流,所以可以实现在无对流条件下精确地测量液态金属的扩散系数的目的。

附图及测试实例:

附图 1 固/液-液/固复合三层膜示意图

A: Si

B: 低熔点金属或合金

C: 低熔点金属或合金

D: 高熔点金属保护层

附图 2 研究液体扩散的三种主要实验方法

a: 毛细储贮技术

b: 长毛细术

c: 切槽法

附图 3 Ta/Zn-Sn/Si 复合三层膜在 500°C 处理 20 分钟的后中间层 Sn 的浓度分布

附图 4 Zn 和 Sn 的互扩散系数与 Sn 浓度的关系

附图 5 在 $x=0.5\text{mm}$ 处横截面沿垂直表面方向从 Ta 层到 Si 层的线扫结果测试实例:

作为一个例子,我们利用 Ta/Zn-Sn/Si 复合三层膜研究了液态 Zn 与 Sn 的互扩散系数。图 1 中的符号 A、B、C、和 D 分别代表 Si、Zn、Sn 和 Ta。实验中采用多靶离子束溅射技术在高真空腔内制备 Ta/Zn-Sn/Si 复合三层膜, Ta、Zn、Sn 和 Si 靶的纯度均在 99.9% 以上,真空腔内背底真空度约为 3×10^{-4} Pa。Ta/Zn-Sn/Si 复合三层膜的厚度依次为 60nm/230nm-230nm/60nm,样品的尺寸为 $10 \times 20 \text{ mm}^2$ 。扩散实验是在通有流动的氩气氛电炉中进行的,热处理温度为 500°C ,时间为 20 分钟。为防止慢冷带来的副作用影响,热处理结束时将样品迅速冷却至室温。利用 S-4200 扫描电镜的能谱分析手段确定扩散元素的浓度分布。

Ta/Zn-Sn/Si 复合三层膜在 500°C 处理 20 分钟的后中间层 Sn 的浓度分布如图 3 所示。扩散系数一般不是常数,经常随浓度和位置的改变而变化,这种现象在浓度差别较大的两种物质间尤其明显。从图 1 可以看到中间层实际是纯金属 Zn 和 Sn 构成的扩散偶层,可以用 Fick 第二定律:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (1)$$

来描述此扩散问题。边界条件如下:

$$C = C_1 \quad (x < 0, t = 0) \quad (2)$$

$$C = C_2 \quad (x > 0, t = 0) \quad (3)$$

$$\frac{dC}{dx} = 0 \quad (x = \pm \infty, t > 0) \quad (4)$$

其中 C、D、t 和 x 分别为浓度、互扩散系数、扩散时间和扩散距离。定义一个新变量 $\xi = x / \sqrt{t}$ 来求解此扩散问题,这样 C 只是变量 ξ 的函数。方程 (1) 变成如下形式:

$$-\frac{\xi}{2} \frac{dC}{d\xi} = \frac{d}{d\xi} \left(D \frac{dC}{d\xi} \right) \quad (5)$$

边界条件变成:

$$C = C_1 \quad (\xi = -\infty) \quad (6)$$

$$C = C_2 \quad (\xi = +\infty) \quad (7)$$

$$\frac{dC}{d\xi} = 0 \quad (\xi = \pm \infty) \quad (8)$$

对方程(5)进行积分, 结合边界条件(6)、(7)和(8)就得到互扩散系数

$$D = -\frac{1}{2\left(\frac{dC}{d\xi}\right)} \int_1^2 \xi dC \quad (9)$$

利用变量 $\xi = x/\sqrt{t}$ 方程(9)变成:

$$D = -\frac{1}{2t\left(\frac{dC}{dx}\right)} \int_1^2 x dC \quad (10)$$

通过

$$\int_1^2 x dC = 0 \quad (11)$$

确定出 Boltzmann-Matano 界面, 由方程(10)就可以解出互扩散系数.

从图3可以看出 Boltzmann-Matano 界面不是在 Zn 和 Sn 的界面 $x=0$ 处, 而是向右位移了 $x=0.1\text{mm}$. 这里取 $C_1=100\text{at.}\%$, $C_2=0\text{at.}\%$, 根据浓度曲线的斜率和积分面积 $\int_1^2 x dC$, 由方程(10)计算出 Zn 和 Sn 的互扩散系数示于图4. 随着合金浓度的增加, 其互扩散系数值从 $1.0 \times 10^{-4} \text{mm}^2/\text{s}$ (Sn: 10at.%) 达到最大值 $2.8 \times 10^{-4} \text{mm}^2/\text{s}$ (Sn: 60 at.%), 而后又逐渐减小.

在固/液-液/固复合三层膜中可以实现无对流条件下液态扩散系数的测量, 但是中间液态层与两个保护层之间的界面效应对扩散系数的影响也需考虑. 为此我们观察了 Ta 和 Si 两个保护层对 Zn 与 Sn 的互扩散系数的作用. 将退火处理后的样品在 Sn 部分距离 Zn 和 Sn 界面 0.5mm 处沿垂直样品表面方向切开, 在横截面处沿垂直表面方向从 Ta 层线扫到 Si 层的结果示于图5. 从图5可以看出 Zn 在 Sn 层的分布几乎保持不变, 变化只发生在几个 nm 范围内. 所以, 界面的影响可以忽略不计.

Belashchenko 等曾在地面环境内用毛细储贮技术测量了 500°C 时 Zn 和 Sn 的互扩散系数. 其值从 $3.75 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ (Sn: 19.34at.%) 变化到 $7.1 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ (Sn: 77.89at.%), 超过我们的结果约一个数量级. 两者的差别源于测量方法的不同. 在地面环境内用毛细储贮技术不可避免地受到重力导致对流、表面张力对流和器壁效应的干扰, 这些作用附加在扩散过程中, 势必导致扩散系数值增大, 其误差经常高达 50% 甚至超过 100%, 因此 Belashchenko 等得到的结果只是一种表

观扩散系数，并不能反映真正的扩散过程。但是，在固/液-液/固复合三层膜系统中，没有引力导致的浮升力对流，没有自由表面产生的表面张力对流，不存在器壁效应，界面效应小到可以忽略的程度，所得的结果是纯扩散过程的反映。也正是因为这些附加的对流影响不存在，使得我们的实验结果低于 Belashchenko 的结果。一般由通常方法在地面得到的液态金属扩散系数在 $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{mm}^2/\text{s}$ 的范围内，而空间微重力条件下得到的结果范围在 $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{mm}^2/\text{s}$ 之间。我们的实验结果与空间微重力结果相近，这表明，用固/液-液/固复合三层膜方法测量液态扩散系数是可靠的。

由上述结果说明，本发明的固/液-液/固复合三层膜可以实现无对流条件下液态金属扩散系数的测量。

说明书附图

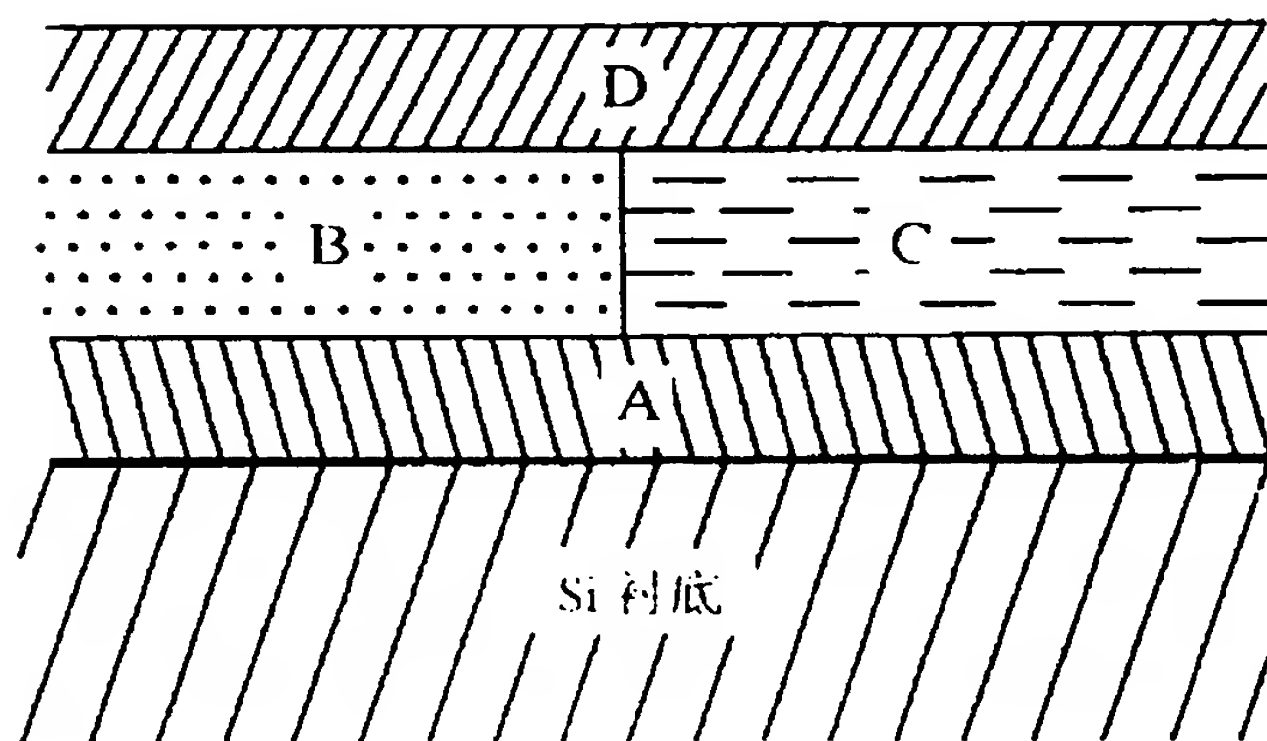
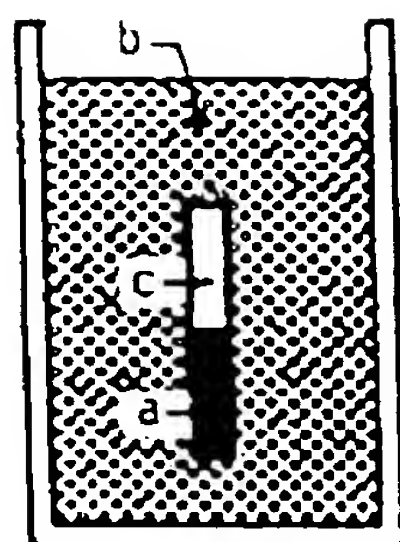


图 1



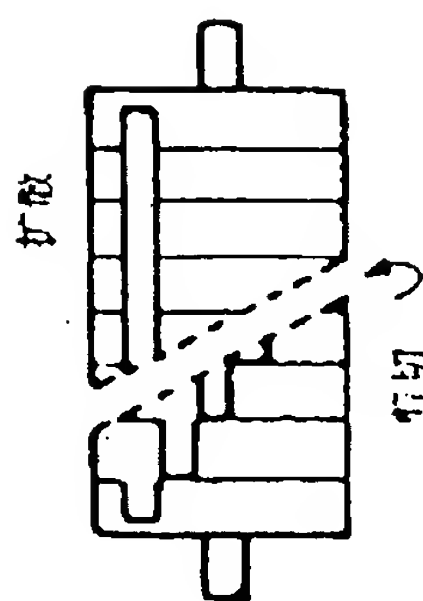
1-a



1-b₁



1-b₂



1-c

图 2

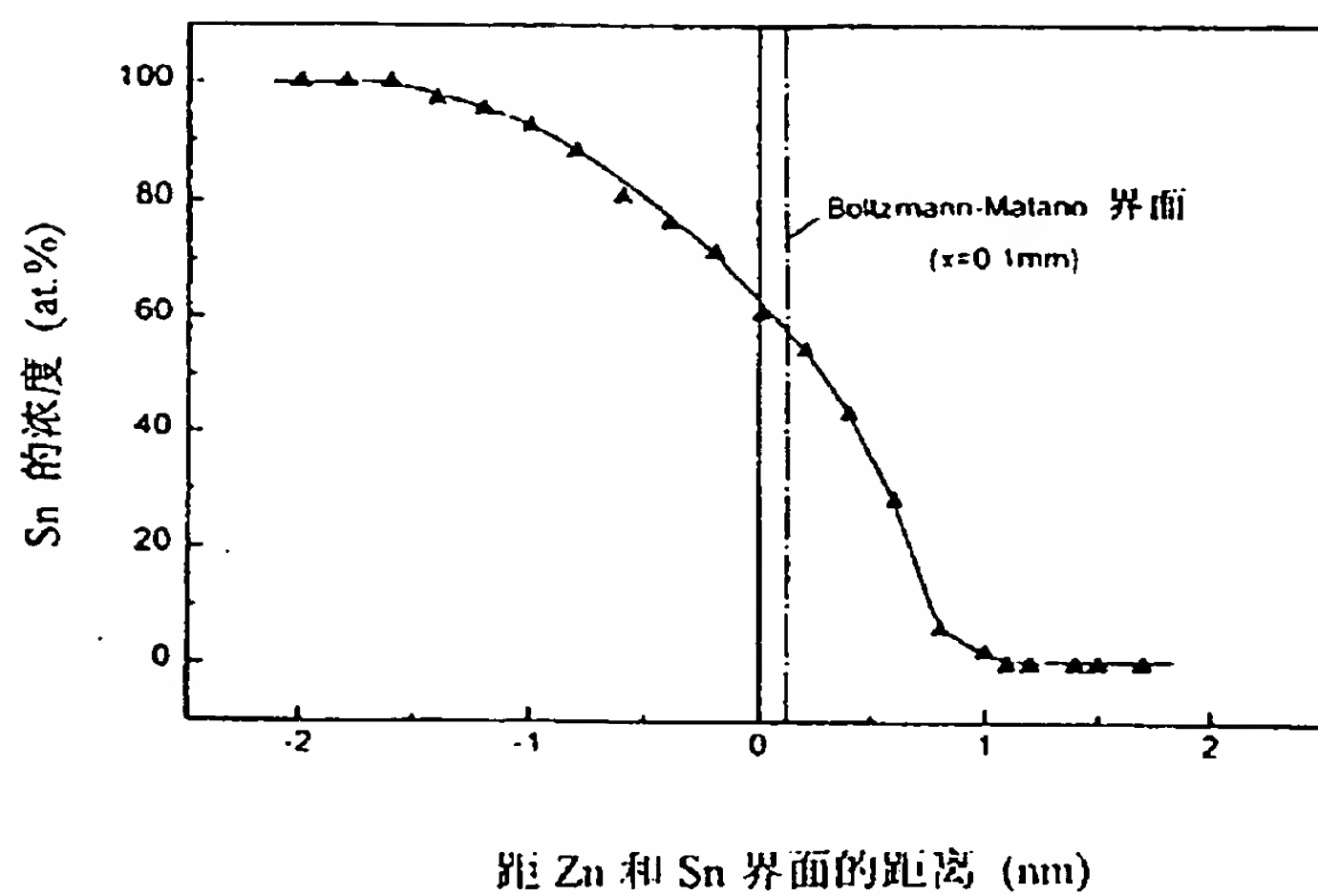


图 3

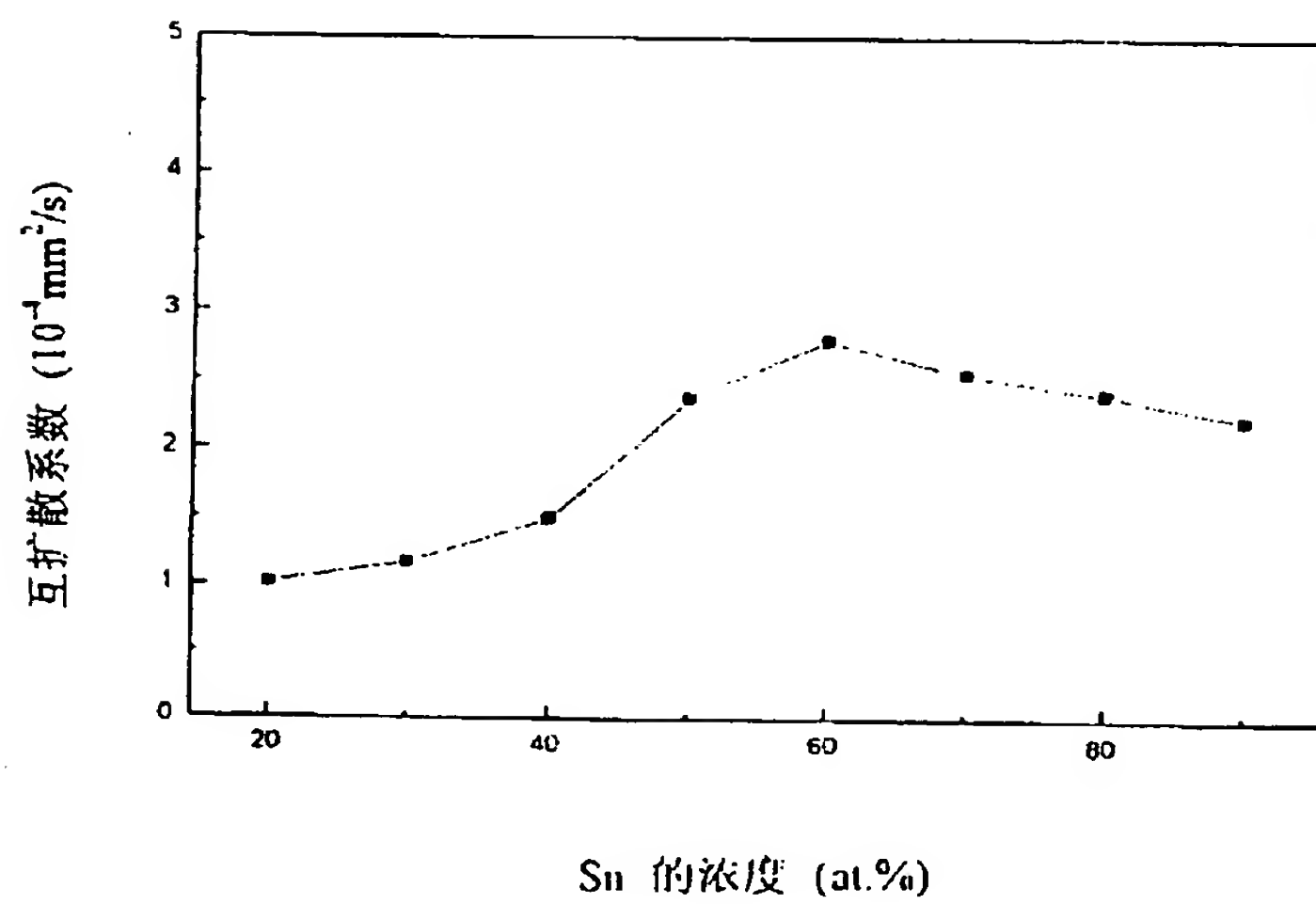


图 4

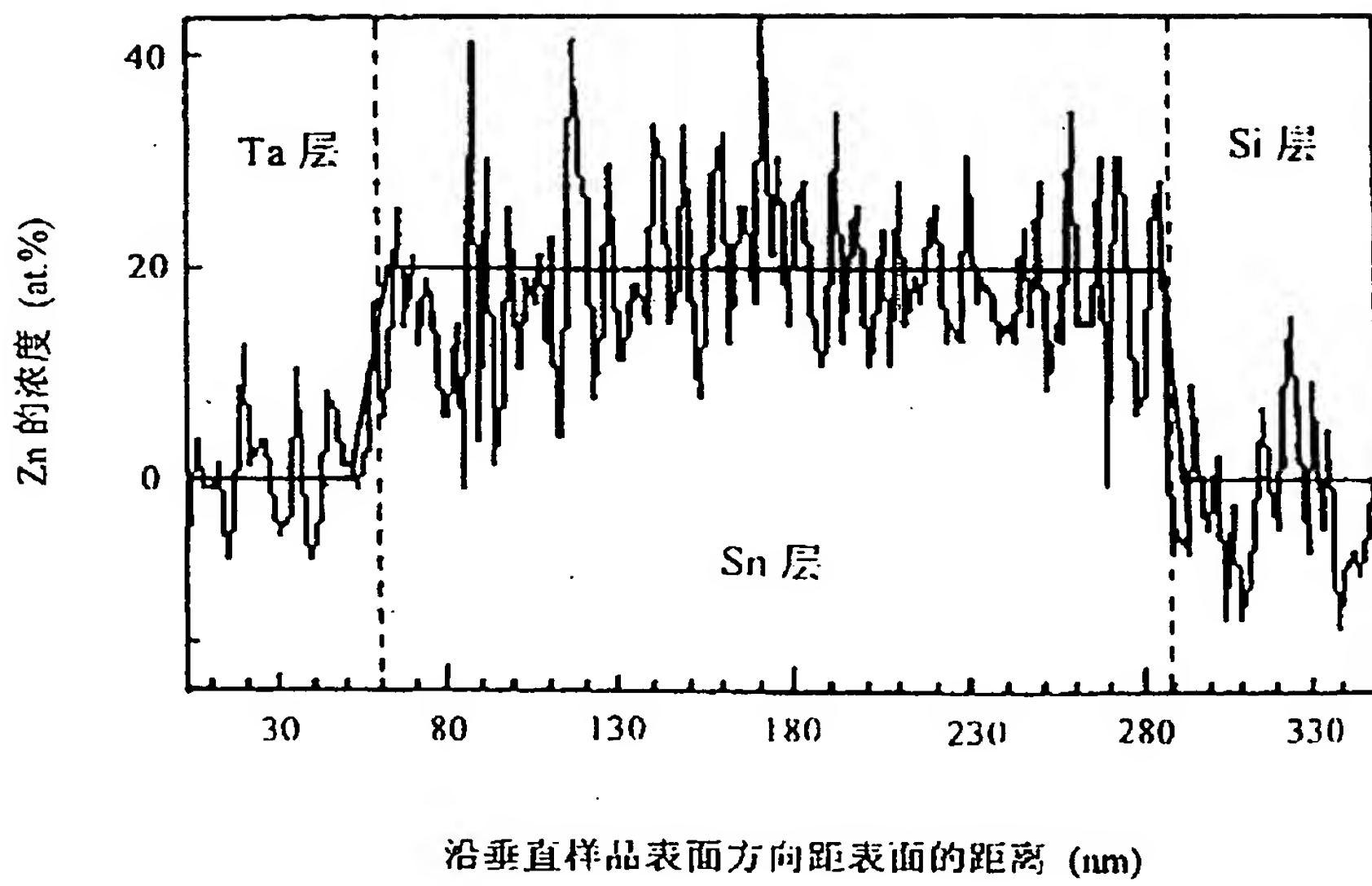


图 5